

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-151946

(43)Date of publication of application : 05.06.2001

(51)Int.Cl. C08L 21/00
F16L 11/04

(21)Application number : 11-336892 (71)Applicant : TOKAI RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 26.11.1999 (72)Inventor : NISHIYAMA TAKAHIRO

(54) RUBBER COMPOSITION AND FUEL TRANSPORT HOSE FOR AUTOMOBILE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber composition which is based on a blend material comprising NBR and an acrylic rubber, has good fuel impermeability, resistances to heat, amines, and sour gasoline, low-temperature properties, etc., and can be excellent in electric conductivity and to provide a fuel hose for automobiles made therefrom.

SOLUTION: The rubber composition is based on a blend material comprising 70-30 wt.% NBR having an AN content of 46-52 wt.% and 30-70 wt.% acrylic rubber having an acrylonitrile content of 10-15 wt.%. The acrylate component of the acrylic rubber comprises an alkoxyalkyl acrylate; and/or the blend material contains 10-25 pts.wt. (based on 100 pts.wt. polymer component) plasticizer preferably having an SP value of 8.8 or higher and a mol.wt. of 550 or lower. The fuel hose for automobiles is made from the composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

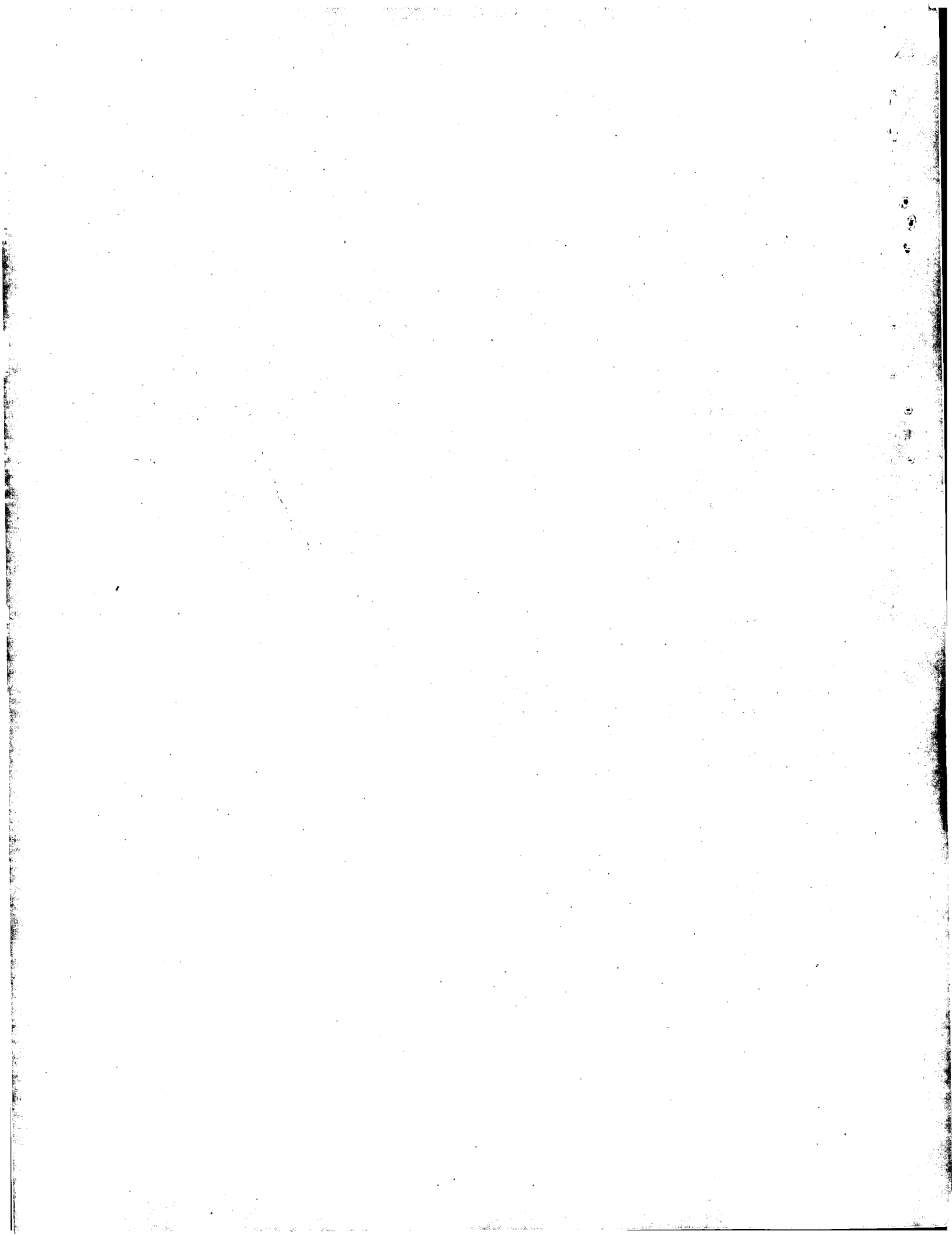
[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-151946

(P2001-151946A)

(43) 公開日 平成13年6月5日 (2001.6.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	3 H 1 1 1
F 1 6 L 11/04		F 1 6 L 11/04	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平11-336892	(71) 出願人	000219602 東海ゴム工業株式会社 愛知県小牧市東三丁目1番地
(22) 出願日	平成11年11月26日 (1999. 11. 26)	(72) 発明者	西山 高広 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内
		(74) 代理人	100097733 弁理士 北川 治
		Fターム (参考)	3H111 AA02 BA12 BA31 BA34 CB02 CB03 CB04 CC01 DA05 DA09 DA11 DA12 DA26 DB08 DB19 4J002 AC07W BC07X FD010 FD026 GF00 GN00 GN00

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物及び自動車用燃料輸送ホース

(57) 【要約】

【課題】 NBRとアクリルゴムとのブレンド材を基材とし、燃料不透過性、耐熱性、耐アミン性、耐サワーガソリン性、低温性等が良好で、優れた導電性をも有し得るゴム組成物と、これを用いた自動車用燃料ホースを提供する。

【解決手段】 AN量が46～52重量%であるNBRと、アクリロニトリルを10～15重量%含むアクリルゴムとの重量%比率70:30～30:70のブレンド材であって、前記アクリルゴムのアクリル酸エステル成分がアルコキシアルキルアクリレートからなり、及び/又は、前記ブレンド材にはポリマー100重量部に対して10～25重量部の可塑剤、好ましくはSP値が8.8以上で分子量が550以下の可塑剤が添加されているゴム組成物と、これを用いた自動車用燃料ホース。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 自動車用燃料輸送ホースに用いるゴム組成物であって、
AN量（結合アクリロニトリル含有量）が46～52重量%であるNBR（アクリロニトリルブタジエンゴム）と、アルコキシアルキルアクリレートを主体とし10～15重量%のAN（アクリロニトリル）を共重合させたアクリルゴムとの重量%ブレンド比率が70：30～30：70のブレンド材を基材とすることを特徴とするゴム組成物。

【請求項2】 自動車用燃料輸送ホースに用いるゴム組成物であって、
AN量が46～52重量%であるNBRと、10～15重量%のANを共重合させたアクリルゴムとの重量%ブレンド比率が70：30～30：70のブレンド材を基材とし、かつ、前記NBR及び／又はアクリルゴムに対して、その100重量部当たり15～30重量部の可塑剤を添加したことを特徴とするゴム組成物。

【請求項3】 自動車用燃料輸送ホースに用いるゴム組成物であって、
AN量が46～52重量%であるNBRと、アルコキシアルキルアクリレートを主体とし10～15重量%のANを共重合させたアクリルゴムとの重量%ブレンド比率が70：30～30：70のブレンド材を基材とし、かつ、前記NBR及び／又はアクリルゴムに対して、その100重量部当たり15～30重量部の可塑剤を添加したことを特徴とするゴム組成物。

【請求項4】 前記アルコキシアルキルアクリレートがメトキシエチルアクリレート（MEA）であることを特徴とする請求項1又は請求項3のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項5】 前記可塑剤が、SP（溶解度パラメーター）値が8.8以上であって分子量が550以下のものであることを特徴とする請求項2又は請求項3のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項6】 前記可塑剤が（1）～（3）のいずれか一以上に該当することを特徴とする請求項5に記載のゴム組成物。

（1）可塑剤のSP値が9.0以上である。

（2）可塑剤の分子量が450以下である。

（3）可塑剤の添加量がNBR及び／又はアクリルゴム100重量部に対して15～20重量部である。

【請求項7】 前記ゴム組成物が（5）及び／又は（6）に該当することを特徴とする請求項1～請求項6のいずれかに記載のゴム組成物。

（5）ゴム組成物の体積固有抵抗値が、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

（6）ゴム組成物の硬度（JIS K6253のデロメータタイプA）が、55～75度の範囲にある。

【請求項8】 請求項1～請求項7のいずれかに記載の

ゴム組成物を用いたホースであって、（7）～（9）のいずれかに該当することを特徴とする自動車用燃料輸送ホース。

（7）上記ゴム組成物を用いた単層ホース。

（8）補強糸層を介して上記ゴム組成物を内層及び外層に用いた複層ホース。

（9）上記ゴム組成物を内層に用いると共に、補強糸層を介してあるいは介さずに耐候性あるいは耐オゾン性に優れた他の所定のゴム材料を外層に用いた複層ホース。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はゴム組成物及び自動車用燃料輸送ホースに関し、更に詳しくは、簡易かつ安価な構成によって、自動車用燃料輸送ホースに要求される燃料不透過性、低温性、耐熱性、耐サワーガソリン性、耐アミン性、導電性等の各種特性を満足させたゴム組成物と、これを用いた自動車用燃料輸送ホースとに関する。

【0002】

20 【従来の技術】米国におけるいわゆるSHE D規制と同様の自動車からの燃料透過の規制が、国内及び欧州においても西暦2000年より実施される。周知のように、自動車からの燃料透過性に対する燃料輸送ホースの寄与率は大変高いため、燃料輸送ホースにおいてその対策が求められている。

【0003】従来、我が国においては、自動車の燃料配管におけるフィード回路、リターン回路等のいわゆるリキッドラインに用いる燃料ホースにおいては、サワー性を考慮して、内層に優れた燃料不透過性を示すFKM（フッ素ゴム）を用いると言う対策が進んでいるが、ガソリン給油口とガソリンタンクを結ぶフィラーネックホースや、いわゆるベーパーラインを構成するブリーザーホース、エバポレーションホースにおいては、汎用的なNBR（アクリロニトリルブタジエンゴム）やNBR・PVC（NBRとPVC（ポリ塩化ビニル）のブレンド材）が用いられている。

30 【0004】一方、既にSHE D規制が実施されている米国においては、フィラーネックホースやエバポレーションホースとして、内層にFKMや、ポリアミド樹脂、フッ素樹脂等の樹脂材を用い、外層にNBR・PVC、ECO（エビクロルヒドリンゴム）、CSM（クロロスルホン化ポリエチレンゴム）等を用いた仕様が実施されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、我が国における上記フィラーネックホース、ブリーザーホース、エバポレーションホースの仕様では、実施予定の上記国内規制に適合する燃料不透過性は得られない。

40 【0006】又、米国におけるような、内層にFKMや樹脂材を用いたフィラーネックホースやエバポレーション

ンホースなら規制をクリアする燃料不透過性を期待できるものの、FKMやフッ素樹脂は高価であるし、その反応性の乏しさから外層材との接着処理に加重的な技術力と加工コストを要し、FKMを用いたホースを蛇腹形状に加工する際には製造方法が複雑になる、等の難点がある。

【0007】更に、給油時や車体振動時のガソリンの流動等起因する静電気の帯電から、給油時の金属製給油ガンの接触によりスパークが発生してガソリンに引火する、と言う可能性が従来より指摘され、フィラーネックホースやブリーザーホースに導電性を付与（例えば $10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積固有抵抗値に設定）して上記帯電を防止することが期待されているが、FKMや樹脂材は本質的に電気抵抗が大きいため、十分な導電性を付与することは困難である。このような従来技術の問題点に対して、本願発明者は既に、特願平11-182463号の願書に添付した明細書や、特願平11-182476号の願書に添付した明細書において、NBR・PVCを基材とする有望なゴム組成物とこれを用いた自動車用燃料輸送ホースを提案している。

【0008】しかし、更に観点を変えると、近年、フィラーネックホースではガソリンタンクに対する取付け位置を下部方向へ切替えるニーズがあり、その下部内面が常時ガソリンと接触することが予想されるため耐サワーガソリン性を考慮する必要が出て来た。又、エバポレーションホースにおいては、その一部がエンジンルーム内で使用されるため優れた耐熱性に対するニーズがある。更に、ガソリンにはゴム材を劣化させ得るアミン化合物が添加されているため、耐アミン性も必要である。このような点に関しては、上記NBR・PVCを基材とするゴム組成物は必ずしも万全とは言えない。

【0009】そこで本発明は、前記従来技術の問題点を解消するだけでなく、更に耐サワーガソリン性、耐熱性、耐アミン性等においても優れ、かつ低温性が確保され、材料面や加硫工程面でもコスト高要因を含まないゴム組成物と、これを有効に用いた自動車用燃料輸送ホースとを提供することを、解決すべき課題とする。

【0010】本願発明者は、所定の燃料低透過性対策を施したNBRとアクリルゴムとをブレンドし、かつアクリルゴムに所定の低温性対策を施すか、及び／又は、ブレンド材に対して低温性対策のための一定量の可塑剤を添加することにより上記課題を解決し得ることを見出し、本願発明を完成した。

【0011】

【課題を解決するための手段】（第1発明の構成）上記課題を解決するための本願第1発明（請求項1に記載の発明）の構成は、自動車用燃料輸送ホースに用いるゴム組成物であって、AN量（結合アクリロニトリル含有量）が46～52重量％であるNBR（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）と、アルコキシアルキルアクリレ

ートを主体とし10～15重量％のAN（アクリロニトリル）を共重合させたアクリルゴムとの重量％ブレンド比率が70：30～30：70のブレンド材を基材とする、ゴム組成物である。

【0012】（第2発明の構成）上記課題を解決するための本願第2発明（請求項2に記載の発明）の構成は、自動車用燃料輸送ホースに用いるゴム組成物であって、AN量が46～52重量％であるNBRと、10～15重量％のANを共重合させたアクリルゴムとの重量％ブレンド比率が70：30～30：70のブレンド材を基材とし、かつ、前記NBR及び／又はアクリルゴムに対して、その100重量部当たり15～30重量部の可塑剤を添加した、ゴム組成物である。

【0013】（第3発明の構成）上記課題を解決するための本願第3発明（請求項3に記載の発明）の構成は、自動車用燃料輸送ホースに用いるゴム組成物であって、AN量が46～52重量％であるNBRと、アルコキシアルキルアクリレート为主体とし10～15重量％のANを共重合させたアクリルゴムとの重量％ブレンド比率が70：30～30：70のブレンド材を基材とし、かつ、前記NBR及び／又はアクリルゴムに対して、その100重量部当たり15～30重量部の可塑剤を添加した、ゴム組成物である。

【0014】（第4発明の構成）上記課題を解決するための本願第4発明（請求項4に記載の発明）の構成は、前記第1発明又は第3発明に係るアルコキシアルキルアクリレートがメトキシエチルアクリレート（MEA）である、ゴム組成物である。

【0015】（第5発明の構成）上記課題を解決するための本願第5発明（請求項5に記載の発明）の構成は、前記第2発明又は第3発明に係る可塑剤が、SP（溶解度パラメーター）値が8.8以上であって分子量が550以下のものである、ゴム組成物である。

【0016】（第6発明の構成）上記課題を解決するための本願第6発明（請求項6に記載の発明）の構成は、前記第5発明に係る可塑剤が（1）～（3）のいずれか一以上に該当する、ゴム組成物である。

（1）可塑剤のSP値が9.0以上である。

（2）可塑剤の分子量が450以下である。

（3）可塑剤の添加量がNBR及び／又はアクリルゴム100重量部に対して15～20重量部である。

【0017】（第7発明の構成）上記課題を解決するための本願第7発明（請求項7に記載の発明）の構成は、前記第1発明～第6発明に係るゴム組成物が（5）及び／又は（6）に該当する、ゴム組成物である。

（5）ゴム組成物の体積固有抵抗値が、 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

（6）ゴム組成物の硬度（JIS K6253 のデ、ロメータタイプA）が、55～75度の範囲にある。

【0018】（第8発明の構成）上記課題を解決するた

10

20

30

40

50

めの本願第8発明(請求項8に記載の発明)の構成は、前記第1発明～第7発明のいずれかに係るゴム組成物を用いたホースであって、次の(7)～(9)のいずれかに該当する、自動車用燃料輸送ホースである。

(7) 上記ゴム組成物を用いた単層ホース。

(8) 補強糸層を介して上記ゴム組成物を内層及び外層に用いた複層ホース。

(9) 上記ゴム組成物を内層に用いると共に、補強糸層を介してあるいは介さずに耐候性あるいは耐オゾン性に優れた他の所定のゴム材料を外層に用いた複層ホース。

【0019】

【発明の作用・効果】(第1発明～第3発明の作用・効果)従来、AN量を36～42重量%程度の比較的高い領域に設定したNBRは耐燃料膨潤性が良くなる、との指摘がなされたことはある。しかし、評価用のPHASE IIガソリン(米国CARBにて規定された透過試験-SHED試験用のガソリン)を用いた本願発明者の実験によれば、かかるAN量のNBRは、明らかに燃料不透過性が不十分である。

【0020】本願発明者は、NBR中のAN量をいわゆる極高領域の所定値(例えば、46重量%以上)に設定すると、FKMに匹敵する優れた燃料不透過性が得られることを究明した。

【0021】但し、AN量を極高領域に設定したNBRにおいては、自動車用燃料ホースとして必要な低温性(−30℃程度にも達する極寒地での使用時におけるホースの柔軟性)の悪化が予想される。又、自動車用燃料ホースの構成材料に対する更に高性能レベルの要求を考慮したとき、耐サワーガソリン性、耐熱性、耐アミン性等においても優れていること、ホース外層材適応のために耐候性もしくは耐オゾン性を備えることが望ましいが、このような点についてはNBRは必ずしも理想的な材料ではない。

【0022】一方、アクリルゴムは本来、耐サワーガソリン性、耐熱性、耐アミン性、耐候性等において優れたゴム材料であるが、その自動車ホース用途としては、通常はオイルホース等の耐エンジンオイル性用途に使用されており、燃料ホース用途には殆ど使用されていない。そして本願発明者は、アクリルゴムにANを導入することにより潤滑油や燃料に対する膨潤性を低減させ得る旨を指摘した公知文献は散見しているが、ANの導入がアクリルゴムの燃料透過性に与える影響を指摘した公知文献については未だ知らない。

【0023】しかし、評価用のPHASE IIガソリン(米国CARBにて規定された透過試験-SHED試験用のガソリン)を用いた本願発明者の研究により、以下①～③の新しい知見が得られた。

【0024】①一定量のANを共重合させたアクリルゴムの加硫体は、耐サワーガソリン性、耐熱性、耐アミン性、耐候性等を保持したままで優れた燃料不透過性を示

す。そして、AN量を極高領域に設定した上記低透過性NBRに対し上記の低透過性アクリルゴムを所定の比率でブレンドした材料は、やはり非常に優れた燃料不透過性を示し、かつアクリルゴムに起因する上記諸特性が阻害されない。

【0025】②反面、上記①のブレンド材はガラス転移点が高くなり、自動車用燃料ホースとして必要な低温性(−30℃程度にも達する極寒地での使用時におけるホースの柔軟性)に関しては不十分なものとなるが、アクリルゴムのアクリル酸エステル成分として比較的低温性の良好なアルコキシアリルアクリレートを多量に導入した場合、又はブレンド材に適正に選択された種類及び量の可塑剤を配合した場合には、前記の諸特性を確保しつつ十分な低温性も併せ実現できる。

【0026】③ブレンド材に対して更に、可塑剤とのバランスを考慮しつつ適正にカーボンブラック(CB)を配合することにより、十分な導電性も併せ実現できる。

【0027】以上の知見を踏まえ、第1発明に係るゴム組成物においては、AN量が46～52重量%であるNBRと、アルコキシアリルアクリレートを主体とし10～15重量%のANを共重合させたアクリルゴムとの重量%ブレンド比率が70:30～30:70のブレンド材を基材とするので、又、第2発明に係るゴム組成物においては、AN量が46～52重量%であるNBRと、10～15重量%のANを共重合させたアクリルゴムとの重量%ブレンド比率が70:30～30:70のブレンド材を基材とし、かつ、前記NBR及び/又はアクリルゴムに対して、その100重量部当たり15～30重量部の可塑剤を添加するので、いずれのゴム組成物も、耐サワーガソリン性、耐熱性、耐アミン性、耐候性等を維持したままで、優れた燃料不透過性と有効な低温性とを併せ実現することができるのである。

【0028】更に第3発明に係るゴム組成物においては、第1発明と第2発明との特徴的構成を併せ持つので、これらの発明の上記作用・効果を更に顕著に実現することができる。

【0029】第1発明～第3発明のゴム組成物における上記のブレンド比率がNBR過多の側に逸脱すると、耐オゾン性、耐候性、耐サワーガソリン性、耐熱性、耐アミン性等が不足する懸念があり、又、上記のブレンド比率がアクリルゴム過多の側に逸脱すると、材料コストが高くなると共に、アクリルゴム主体のゴム組成物一般の性質として、加工時に2次加硫が必要になる可能性が生じる。

【0030】アクリルゴム中のANが10重量%未満である場合にはゴム組成物の燃料不透過性が不十分であり、アクリルゴム中のANが15重量%を超える場合には有効な低温性の確保が難しくなる。アクリル酸エステル成分としてアルコキシアリルアクリレート以外の成分を多量に用いる場合には低温性の保持に限界がある。

【0031】NBR中のAN量が46重量%未満であると、ゴム組成物全体の燃料不透過性が不十分となる恐れがあり、これが52重量%を超えると、ゴム組成物における有効な低温性の確保が難しくなる。

【0032】又、第2発明及び第3発明のように可塑剤を添加する場合、ブレンド材を構成するNBR、アクリルゴムの双方に対して添加することが最も好ましいが、いずれか一方のみに添加しても良い。可塑剤の添加量が15重量部未満であるとその添加効果が不十分となる恐れがあり、可塑剤の添加量が30重量部を超えるとゴム組成物の燃料不透過性への悪影響が懸念されると共に相溶の限界を超えてブリードする恐れがある。

【0033】(第4発明の作用・効果)アクリルゴムのアクリル酸エステル成分である上記アルコキシアルキルアクリレートとしては、ゴム組成物の低温性、耐燃料油性への寄与度の高さから、MEA又はEEA(とりわけ、MEA)が好ましい。

【0034】(第5発明の作用・効果)基材に添加する可塑剤は、SP(溶解度パラメーター)値が8.8以上であって分子量が550以下のものであることが好ましい。分子量が550以下の可塑剤は、低温時粘性が低く、ゴム組成物の低温性を更に顕著に改善する。SP値が8.8以上である可塑剤はNBRやアクリルゴムに対して良好に相溶すると共に、ゴム組成物の燃料不透過性を余り阻害しない。従って、ゴム組成物は優れた燃料不透過性を確保しつつ、更に有効な低温性も併せ実現できる。加えて、適正にカーボンブラック(CB)を配合することで、これらの特性を確保しつつ十分な導電性も併せ実現することができる。

【0035】可塑剤のSP値が8.8未満であると、NBRやアクリルゴムに対する相溶性の不足からブリードしてしまい、ゴム組成物の低温性向上に有効に寄与できなくなる恐れがある。可塑剤の分子量が550を超えると、低温時粘性の不足から、やはりゴム組成物の低温性向上に有効に寄与できなくなる恐れがある。

【0036】(第6発明の作用・効果)第6発明のように、(1)可塑剤のSP値が9.0以上であるとき、(2)可塑剤の分子量が450以下であるとき、(4)可塑剤の添加量が基材100重量部に対して15~20重量部であるとき、上記した第5発明の作用・効果を特に良好に実現することができる。

【0037】(第7発明の作用・効果)第7発明のように、上記ゴム組成物が、適当な種類及び量のCBの配合によって体積固有抵抗値を $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とされたとき、その良好な導電性から、前記したような静電気の帯電に基づく給油時のスパーク発生等の不具合を有効に防止することができる。

【0038】又、可塑剤やCBの適正な配合によって、ゴム組成物の硬度(JIS K6253のデロメータタイプA)が55~75度の範囲とされることにより、実用に

適した硬さもしくは柔らかさを持った自動車用燃料ホースを構成することができる。

【0039】(第8発明の作用・効果)第1発明~第7発明に係るゴム組成物は、優れた燃料不透過性と低温性のバランスを備えると共に耐サワーガソリン性、耐アミン性も良く、優れた導電性をも実現可能である点で自動車用燃料ホースの内層の構成材料に好適である。又、前記導電性に加え、充分な耐熱性、耐候性、耐オゾン性を示す点で自動車用燃料ホースの外層の構成材料にも好適である。

【0040】従って第8発明のように、(7)該ゴム組成物を用いた単層ホース、(8)補強糸層を介して該ゴム組成物を内層及び外層に用いた複層ホース、(9)該ゴム組成物を内層に用いると共に、補強糸層を介してあるいは介さずに耐候性あるいは耐オゾン性に優れた他の所定のゴム材料を外層に用いた複層ホース、等を好ましく構成することができる。

【0041】

【発明の実施の形態】次に、第1発明~第8発明の実施の形態について説明する。以下において単に「本発明」と言うときは第1発明~第8発明を一括して指している。

【0042】(ゴム組成物)本発明に係る自動車用燃料輸送ホースに用いるゴム組成物には、第1発明に係るゴム組成物と、第2発明に係るゴム組成物と、第3発明に係るゴム組成物とが含まれるので、以下にこれらのゴム組成物の実施形態を順次説明する。

【0043】(第1発明に係るゴム組成物)第1発明に係るゴム組成物は、AN量が46~52重量%であるNBRと、アルコキシアルキルアクリレートを主体とし10~15重量%のANを共重合させたアクリルゴムとの重量%ブレンド比率が70:30~30:70のブレンド材を基材とするものである。アクリルゴムにおいては、アクリル酸エステル成分としての上記アルコキシアルキルアクリレートや、ANの他に、例えばエポキシ架橋席モノマー等の適宜な架橋席モノマーを例えば1~5重量%程度含ませることができる。

【0044】該ゴム組成物において、NBRのAN量が48~52%である場合には燃料不透過性が特に優れる。上記NBRとアクリルゴムとのブレンド比は、40:60~60:40の重量%ブレンド比率であることが特に好ましい。上記アルコキシアルキルアクリレートの種類は限定されないが、メトキシエチルアクリレート(MEA)やエトキシエチルアクリレート(EEA)、とりわけ前者が好ましい。又、アルコキシアルキルアクリレートはアクリルゴムの共重合モノマーのうち80~90重量%を占めることが望ましい。

【0045】第1発明に係るゴム組成物には、適正にCBを配合することにより、その体積固有抵抗値を $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とし、及び/又は、ゴム組成物の硬度(JI

S K6253 のデ.ロメータ タイプA) を55~75度の範囲とすることが好ましい。CBの配合量は一律には規定できないが、例えばNBR100重量部に対して20~100重量部程度とすることができる。CBの種類には特段の限定がないが、比較的粒径が小さくストラクチャーの大きなグレードの導電効果、補強効果の高いCBが好ましく、これと併せ又はこれに代えて、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の導電カーボンを配合することもできる。又、不透過性を悪化させないCB以外の導電剤の配合も可能である。

【0046】第1発明に係るゴム組成物には、上記以外にも、加硫剤、加硫促進剤、白色充填剤、老化防止剤等の公知の各種添加剤を配合することができる。加硫剤としては一般的にNBRやアクリルゴムに用いられるものを使用できるが、例えば低硫黄の硫黄加硫系、過酸化物質加硫系、イミダゾール加硫系、アミン加硫系等や、これらを適宜組み合わせた系が好ましく使用できる。シリカ、炭酸カルシウム等の一部の白色充填剤は、燃料不透過性、低温性、導電性等への好ましくない影響を配慮して、添加しないか、添加するとしても基材100重量部

に対して10重量部程度まで、とすることが好ましい。【0047】(第2発明に係るゴム組成物)第2発明に係るゴム組成物は、AN量が46~52重量%であるNBRと、10~15重量%のANを共重合させたアクリルゴムとの重量%ブレンド比率が70:30~30:70のブレンド材を基材とし、かつ、前記NBR及び/又はアクリルゴムに対して、その100重量部当たり15~30重量部の可塑剤を添加したものである。

【0048】NBR自体の実施形態は「第1発明に係るゴム組成物」の場合と同様である。アクリルゴムについては、そのアクリル酸エステル成分としてアルコキシアリルアクリレートを含んでも良く、かつアルコキシアリルアクリレートを含むものに限定されないが、その他の点は「第1発明に係るゴム組成物」の場合と同様である。

【0049】可塑剤は、上記NBR又はアクリルゴムの一方に対してのみ添加しても良いが、双方に対して添加することが、より好ましい。可塑剤の添加量としては、NBR及び/又はアクリルゴムに対して、その100重量部当たり15~30重量部、特に好ましくは、その100重量部当たり15~20重量部添加される。可塑剤はSP値が8.8以上であって分子量が550以下のものが好ましく、とりわけ、SP値が9.0以上であって分子量が450以下のものが好ましい。

【0050】好適に用いられる可塑剤としては、例えば旭電化工業社製の「アデカサイザーRS107(商品名)」や、「アデカサイザーRS540(商品名)」等のエーテルエステル系可塑剤を挙げることができるが、上記の条件に該当する限りにおいて、これらに限定されない。

【0051】第2発明に係るゴム組成物においても、適正にCBを配合することによって、その体積固有抵抗値を $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とし、及び/又は、ゴム組成物の硬度(JIS K6253 のデ.ロメータ タイプA) を55~75度の範囲とすることが好ましい。CBの種類や配合量に関しては「第1発明に係るゴム組成物」の場合と同様であるが、上記可塑剤とのバランスを考慮することが好ましい。

【0052】第2発明に係るゴム組成物においても、前記第1発明に係るゴム組成物の場合と同様に、加硫剤、加硫促進剤、白色充填剤、老化防止剤等の公知の各種添加剤を配合することができる。

【0053】(第3発明に係るゴム組成物)第3発明に係るゴム組成物は、AN量が46~52重量%であるNBRと、アルコキシアリルアクリレートを主体とし10~15重量%のANを共重合させたアクリルゴムとの重量%ブレンド比率が70:30~30:70のブレンド材を基材とし、かつ、前記NBR及び/又はアクリルゴムに対して、その100重量部当たり15~30重量部の可塑剤を添加したものである。

【0054】NBR、アクリルゴム、可塑剤、CB及びその他の添加剤や加硫系に関する実施形態は、「第1発明に係るゴム組成物」の場合と同様である。

【0055】〔自動車用燃料輸送ホース〕自動車用燃料輸送ホースは、第8発明の(7)~(9)のように、任意に種々の構成とすることができる。又、これらの構成のホースに対して、更に任意のホース構成要素を付加することができる。しかし、少なくともホースの最内層は、本発明に係るゴム組成物によって構成されていることが好ましい。

【0056】上記(7)~(9)のホース構成において、補強糸層を形成する場合における補強糸の種類や補強糸層の構成形式(ブレッド巻き、単層又は複層のスパイラル巻き、中間ゴム層の存在等)は限定されない。又、(9)における「耐候性あるいは耐オゾン性に優れた他の所定のゴム材料」としては、エビクロルヒドリンゴム(ECO)、クロロスルホン化ポリエチレンゴム(CSM)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム/塩化ビニルブレンドゴム(NBR-PVC)、アクリロニトリル-ブタジエンゴムとエチレン-プロピレン-ジエン3元共重合体ゴムとのブレンドゴム(NE)を挙げることができる。

【0057】ホースの内層と外層との肉厚構成については、ホースの総肉厚、必要とされる燃料不透過性のレベル、及びホースのその他の諸性能に対応して適宜に設定可能であるが、より好ましくは内層がホース総肉厚の1/2以上の肉厚とされる。

【0058】自動車用燃料輸送ホースの製造に当たっては、通常の押し成形法も、インジェクション成形法も利用可能である。又、本発明に係るゴム組成物は十分な

加硫ヘタリ性を備えており、大径の燃料ホースであっても、ノーマンドレルのいわゆる皿巻き加硫を行うことができる、と言う利点がある。

【0059】第8発明に係る自動車用燃料輸送ホースは、燃料ホースとしての各種用途に限定なく使用できるが、特にフィラーネックホース、ペーパーラインのブリーザーホース又はエバポレーションホースとしての使用に好適である。

【0060】

【実施例】（未加硫ゴム組成物の配合処方）末尾の表1～表3に列挙した実施例1～5、比較例1～10の各例に係る評価用試験片をそれぞれ調製するために、ポリマーがNBRとアクリルゴムのブレンド材である下記の基本配合1、ポリマーがNBR又はNBR・PVCである下記の基本配合2、及びポリマーがFKMである下記の基本配合3に従って、かつ各表に示す所定の例では白色充填剤を配合して、各例に係るゴム組成物のそれぞれの配合処方を設定した。

【0061】基本配合1

ポリマー	100重量部
ステアリン酸	1重量部
老化防止剤	1重量部
カーボンブラック(CB)	変量
可塑剤	変量
加工助剤	1重量部
加硫剤	変量
加硫助剤	変量
加硫促進剤	変量

この基本配合1は、実施例1～5、及び比較例5～10に該当するものであって、上記の「ポリマー」とは、各表の該当欄に示すNBRとアクリルゴムとの重量%比率のブレンド材である。これらのポリマーにおけるNBR中及びアクリルゴム中のAN量は表の該当欄に示す通りである。

【0062】基本配合2

ポリマー	100重量部
酸化亜鉛	5重量部
ステアリン酸	1重量部
老化防止剤	2重量部
カーボンブラック(CB)	変量
可塑剤	変量
硫黄	0.5重量部
チウラム系加硫促進剤	1.5重量部
スルフェンアミド系加硫促進剤	1.5重量部

【0063】この基本配合2は比較例2～4に該当するものであって、上記の「ポリマー」とは、比較例2においてAN量が50重量%であるNBR、比較例3においてAN量が46重量%であるNBRに30重量%のPVCをブレンドしたNBR・PVC、比較例4においてAN量が35重量%であるNBRに30重量%のPVCを

ブレンドしたNBR・PVCである。

【0064】基本配合3

ポリマー	100重量部
酸化マグネシウム	3重量部
水酸化カルシウム	6重量部
カーボンブラック(CB)	15重量部

【0065】この基本配合3は比較例1に該当するものであって、上記の「ポリマー」とは、フッ素含量が69%であるポリオール加硫剤内添のフッ素ゴム(FKM)である住友スリーエム社製「フローレルFE5731Q(商品名)」である。

【0066】次に、各表について一括して説明するが、可塑剤としては、実施例1～5、比較例2、3、5～7、10には旭電化工業社製の「アデカサイザーRS107(商品名)」を、比較例4にはDOPを、比較例8にはDOAを、比較例9には旭電化工業社製の「アデカサイザーRS735(商品名)」を、それぞれ表に示すphr(基材100重量部当たりの重量部数)単位で用いた。これらの可塑剤のSP値と分子量も併せて表に示す。

【0067】次にCBとしては、表中のカーボングレードの表記に従い、「HAF」として昭和キャボット社製の「ショウブラックN330(商品名)」を、「FEF」として東海カーボン社製の「シーストSO(商品名)」を、「SRF」として東海カーボン社製の「シーストS(商品名)」を、それぞれ表に示すphr単位で用いた。

【0068】更に比較例10においては、表に示すように、「タルク」としてSierra Talc社製の「ミストロンペーパー(商品名)」を30phr充填した。

【0069】又、基本配合1～基本配合3について一括して説明するが、基本配合1の老化防止剤としてはUniroyal Chem社製の「ナウガード445(商品名)」を、基本配合2の老化防止剤としては精工化学社製の「オゾン3C(商品名)」又は「ノンフレックスRD(商品名)」を、基本配合1の加工助剤としてはEsso石油社製の「クリストール#70(商品名)」を、基本配合3の酸化マグネシウムとしては協和化学社製の「協和マグ#150(商品名)」を、基本配合3の水酸化カルシウムとしては近江化学社製の「Ca1-Z(商品名)」を、それぞれ用いた。

【0070】更に、基本配合1に係る加硫剤種を表1～表3に示すが、ここにおいて「硫黄+イミダゾール」とは硫黄加硫系とイミダゾール加硫系との併用を示し、このうち硫黄加硫系は硫黄と加硫促進剤である大内新興化学社製の「ノクセラーTT-G(商品名)」又は同社製「ノクセラーCZ-G(商品名)」とを用い、イミダゾール加硫系はイミダゾール系加硫剤である電気化学工業社製の「CN-25(商品名)」と同加硫促進剤である大内新興化学社製の「バルノックAB-S(商品名)」

又は花王社製の「エマル2Fニードル(商品名)」とを使用したことを示す。又、「パーオキサイド」とは、パーオキサイド系加硫剤である日本油脂社製の「パーヘキサ25B-40(商品名)」と共架橋剤である精工化学社製の「ハイクロス-M(商品名)」を用いたことを示している。基本配合2に係るチウラム系加硫促進剤としては大内新興化学社製の「ノクセラーTT-G(商品名)」を用い、スルフェンアミド系加硫促進剤としては同社製の「ノクセラーCZ-G(商品名)」を用いた。

【0071】(評価用試験片の調製) 上記各例に係る未加硫のゴム組成物を、各例に係る配合処方に従ってパンバリーミキサー及びオープンロールによって混練りし、これらのゴム組成物を150°C×30分のプレス加硫、実施例3、比較例1は160°C×45分のプレス加硫、比較例5は160°C×45分のプレス加硫+160°C×4時間の熱風加硫にて2mmの厚さでシート状に成形して、各例に係るシート状の評価用試験片を調製した。

【0072】(初期物性の評価) 各例に係る評価用試験片を用い、JIS K6251及び6253に準じて、初期物性として引張り強さ(MPa)、伸び(%)及び硬さ(デロメータ タイプA [デロA])を評価した。その結果を表1～表3に示す。これらの初期物性については、引張り強さが10.0MPa以上、伸びが250%以上、硬さ(デロメータ タイプA [デロA])が55～75度であることが好ましい、と考えられる。

【0073】(ガソリン透過性の評価) 各例に係る評価用試験片を用い、いわゆる「Fuel C」ガソリンを用いたCUP法により、透過係数(mg・mm/cm²/day)を測定してガソリン透過性を評価した。ここに「CUP法」とは、所定のカップ形状の治具にガソリンを収容して、カップの開口部(開口面積P cm²)を厚さt (mm)のシート状の評価用試験片で密閉し、治具全体を倒立させることにより試験片の片面をガソリンに浸漬する、と言う方法である。

【0074】具体的には、まず前処理としてカップに100mlのガソリンを収容した状態で、40°C×7日間の片面浸漬を行い、一旦このガソリンを100mlの新規なガソリン入れ替えた後、そのカップごとの全体重量W0 (mg)を測定して置く。次に、この状態で40°C×3日間の片面浸漬を行い、その直後のカップごとの全体重量W1 (mg)を測定して、透過係数=t (W0-W1)/3P、と言う式により、前記透過係数を算出するものである。算出された透過係数を各表に示すが、この透過係数としては、40以下であることが好ましい、と考えられる。

【0075】(低温性の評価) 表1～表3に示す各例に係る評価用試験片について、JIS K6261に規定

する低温衝撃脆化試験によって低温脆化温度(°C)を測定し、その結果を表1～表3に示した。低温脆化温度としては、-20°C以下であることが好ましい、と考えられる。

【0076】(体積固有抵抗の評価) 表1～表3に示す各例に係る評価用試験片について、JIS K6911に準じ、印加電圧を1～100Vとした試験方法により、その体積固有抵抗値(Ω・cm)を評価し、その結果を表1～表3に示した。体積固有抵抗値としては、10⁸Ω・cm以下であることが好ましい、と考えられる。

【0077】(耐熱性の評価) 表1～表3に示す各例に係る評価用試験片について、120°C×168時間の熱老化後の伸び変化率(%)を測定し、その結果を表1～表3に示した。伸び変化率としては、-30%以内であることが好ましい、と考えられる。

【0078】(耐燃料油性の評価) 表1～表3に示す各例に係る評価用試験片について、いわゆる「Fuel C」に40°C×48時間の条件で浸漬した後の体積変化率(%)を測定し、その結果を表1～表3に示した。体積変化率としては、30%以下であることが好ましい、と考えられる。

【0079】(耐サワーガス性の評価) 表1～表3に示す各例に係る評価用試験片について、2.5重量%のラウリルパーオキサイドを含む前記「Fuel C」に40°C×70時間の条件で2サイクル浸漬した後の試験片について、硬化や軟化等の異常が無いかどうかを評価して、その結果を表1～表3に示した。「OK」と表記したものは異常無し、「NG」と表記したものは異常有りであることが好ましいのは、言うまでもない。

【0080】(耐アミン性の評価) 表1～表3に示す各例に係る評価用試験片について、0.005mol/Lのドデカメチレンジアミンを含む前記「Fuel C」に80°C×72時間の条件で浸漬した後の試験片について、硬化や軟化等の異常が無いかどうかを評価して、その結果を表1～表3に示した。「OK」と表記したものは異常無し、「NG」と表記したものは異常有りであることが好ましいのは、言うまでもない。

【0081】(耐オゾン性の評価) 表1～表3に示す各例に係る評価用試験片について、「Fuel C」に40°C×48時間の条件で浸漬した後に40°C×48時間の真空乾燥に供すると言う前処理を施した後、該試験片を40%伸長させた状態で、40°C・50pphmのオゾン濃度の槽内中に168時間暴露し、クラックの発生が無いかどうかを観察して、その結果を表1～表3に示した。「OK」と表記したものはクラックの発生が無かったことを示し、勿論、これが好ましい。

【0082】(その他の評価) 表1～表3に示す各例に

係る評価用試験片について、加硫後、常温にて1週間放置した後のシート表面の状態を観察し、ブリードの有無を調べた。ブリードの無いものは「OK」、ブリードの有るものは「NG」として表に記載した。

【0083】又、表1～表5に示す各例に係る評価用試験片について、加工性に問題がないか否かをバンバリー*

*及びロール加工性、ホース押出し性によって総合的に判定した。加工性に問題の無いものは「OK」、問題のあるものは「NG」として表に記載した。

【0084】

【表1】

表1

	1	2	3	4	5
NBR/アクリルゴム	50/50	70/30	70/30	70/30	70/30
NBR中のAN量	50	50	50	50	50
アクリルゴムの 加硫剤の種類	MEA	MEA	MEA	MEA	MEA
アクリルゴム中のAN量	14	14	14	14	14
加硫剤	硫黄+ (t-butyl) peroxide	硫黄+ (t-butyl) peroxide	n-butyl peroxide	硫黄+ (t-butyl) peroxide	硫黄+ (t-butyl) peroxide
可塑剤分子量	434	434	434	434	434
可塑剤 SP値	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
可塑剤 添加量(phr)	15	15	15	25	10
マイグレート	FEF	FEF	FEF	FEF	FEF
カーボン添加量(phr)	45	45	45	70	40
初期物性 引張り強さ(MPa)	10.5	12.0	12.6	10.5	12.9
伸び (%)	270	340	300	280	280
硬さ (JIS A)	65	66	69	63	67
ガソリン透過性(Pa・cm) 透過係数 (mg・cm/cm ² /day)	28.5	27.8	25.0	36.0	25.1
低温硬化温度 (°C)	-22	-23	-24	-27	-20
体積固有抵抗 (Ω・cm)	2×10 ¹²	2×10 ¹²	5×10 ¹²	1×10 ¹²	2×10 ¹²
耐熱性 伸び変化率(%)	-22	-28	-27	-30	-20
耐燃料油性 体積変化率(%)	23	24	20	18	27
耐サワーガス性	OK	OK	OK	OK	OK
耐アミン性	OK	OK	OK	OK	OK
耐オゾン性	OK	OK	OK	OK	OK
ブリードの有無	OK	OK	OK	OK	OK
加工性	OK	OK	OK	OK	OK

【0085】

【表2】

比較例

	1	2	3	4	5	6	7
NBR/アクリルゴム					0/100	70/30	70/30
NBR中のAN量					—	50	50
アクリルゴムの 70/30/70/30/70/30	3元系 FKM 69%F含	NBR ACN:50	NBR・ PVC ACN:46	NBR・ PVC ACN:35	MEA	MEA	MEA
アクリルゴム中のAN量					0	14	14
加工法					14% γ-ブ	14% γ-ブ	14% γ-ブ
可塑剤分子量	—	434	434	391	434	434	434
可塑剤 SP値	—	8.2	8.2	9.0	9.2	9.2	9.2
可塑剤 添加量(phr)	—	20	25	30	15	5	30
カーボナード	S R F	F E F	H A F	F E F	F E F	F E F	F E F
カーボン添加量(phr)	15	40	35	85	70	40	80
初期物性 引張り強さ(MPa)	12.5	15.7	18.0	14.5	9.8	12.8	8.9 *
伸び (%)	350	480	500	610	250	220	340
硬さ (JIS-A)	70	84	70	88	70	68	82
ガソリン透過性(μm ³ /cm ² /day)	1.0	28.0	28.9	92.0	68.5	24.4	35.2 *
透過係数(ng·mm/cm ² /day)							
低温硬化温度(°C)	-26	-26	-27	-32	-33	-16	-28 *
体積固有抵抗(Ω·cm)	1×10 ¹¹	5×10 ⁴	1×10 ⁷	3×10 ⁸	6×10 ³	6×10 ⁴	4×10 ⁴ *
耐熱性 伸び変化率(%)	-2	-34	-36	-44	-10	-16	-24 *
耐燃料油性 体積変化率(%)	15	24	25	18	29	36	21 *
耐サワーガス性	OK	硬化NG	硬化NG	硬化NG	OK	OK	OK *
耐アミン性	硬化NG	OK	OK	OK	OK	OK	OK *
耐オゾン性	OK	NG	OK	OK	OK	OK	OK *
ブリードの有無	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG
加工性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG *

* 可塑剤ブリードのため参考性

※ MEA+エチレン+酢酸ビニル+炭素酸の共重合体

[0086]

[表3]

比較例

	8	9	10
NBR/アクリルゴム	70/30	70/30	70/30
NBR中のAN量	50	50	50
アクリルゴムの メタクリレート種	MEA	MEA	MEA
アクリルゴム中のAN量	14	14	14
加硫剤種	硫黄+ DBP- S	硫黄+ DBP- S	硫黄+ DBP- S
可塑剤分子量	371	850	434
可塑剤 8P値	8.5	9.2	9.2
可塑剤 添加量(phr)	15	15	15
カーボナード	FEF	FEF	FEF
カーボナード添加量(phr)	45	45	25
白色充填剤種	-	-	タルク
白色充填剤 添加量(phr)	-	-	30
初張物性 引張り強さ(MPa)	10.9 *	9.5 *	7.8
伸び (%)	220	270	210
硬さ (JIS-A)	68	68	63
ガソリン透過性(Fuel Q)	32.8 *	38.7 *	24.8
透過係数(ccm/cm ² /day)			
経過熱化温度 (°C)	-10 *	-15 *	-12
体積面電抵抗 (Ω cm)	5×10 ¹	8×10 ¹	7×10 ¹
耐熱性 伸び変化率(%)	-32 *	-23 *	-30
耐燃料油性 体積変化率(%)	28 *	32 *	27
耐サワーガス性	OK *	OK *	OK
耐アミン性	OK *	OK *	OK
耐オゾン性	OK *	OK *	OK
ブリードの有無	NG	NG	OK
加工性	NG *	NG *	OK

* 可塑剤ブリードのため参考値

